

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

21/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009076525

WPI Acc No: 92-203945/199225

XRAM Acc No: C92-092723

XRPX Acc No: N92-154215

Silver halide colour photographic material - contg. specific magenta

coupler having high colour formation

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC
Week						

JP 4133053	A	19920507	JP 90254636	A	19900925	G03C-007/38
199225	B					

Priority Applications (No Type Date): JP 90254636 A 19900925

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 4133053	A		13			

Abstract (Basic): JP 4133053 A

An AgX colour photographic material contains a magenta coupler of formula (I) and/or (II) in at least an AgX emulsion layer on a support.

In (I) and (II), R1, R2 = substituent; and Y = nonmetallic atom gp.

forming a 5-7-membered nonaromatic heterocyclic with N atom.

In (I) and (II), gp. of formula (III) is a gp. of formula (IV),

(V), (VI) or (VII). In (IV)-(VII), R3 = substituent; R4 = H, alkyl,

aryl, acyl, sulphonyl or coupler moiety; i, j, k, m - integer of 0-8;

and l - 0, 1 or 2. The content of the coupler is 0.001-1.0, pref.

0.005-0.8 mol/mol AgX. The coupler may be used with other magenta

coupler.

ADVANTAGE - The photographic material has high colour-formation

properties and high light resistance.

On a polyethylene-duplicated paper support were formed an emulsion

layer, an intermediate layer and a protective layer, in order. The

emulsion layer comprised 3.7 mg/100cm<sup>2</sup> of cpd. of formula (12), 3.5 mg/100 cm<sup>2</sup>, calculated as Ag, of silver chlorobromide emulsion contg. 85 mol % AgBr, 3.5 mg/100 cm<sup>2</sup> of trioctylphosphate and 12.0 mg/100 cm<sup>2</sup> of gelatin. The intermediate layer comprised 4.8 mg/100 cm<sup>2</sup> of 2-(2-hydroxy-3-sec-butyl-5-t-butylphenyl) benzotriazole, 5.0 mg/100 cm<sup>2</sup> of dibutylphthalate and 12.0 mg/100 cm<sup>2</sup> of gelatin. The protective layer comprised 8.0 mg/100 cm<sup>2</sup> of gelatin. The sample obtd. was exposed by normal method and developed, bleach-fixed, washed and finally dried. The sample had similar colour-forming properties to control which contained coupler of formula (M-1) instead of cpd. (12) and better light resistance than the control had.

Dwg.0/0

Title Terms: SILVER; HALIDE; COLOUR; PHOTOGRAPH; MATERIAL; CONTAIN;

SPECIFIC; MAGENTA; COUPLE; HIGH; COLOUR; FORMATION

Derwent Class: A89; E24; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L01; E06-D09; E26-A02; G06-C01; G06-C14C;

G06-H08

Plasdoc Codes (KS): 0231 0239 1986 2232 2234 2513 2725 2726 2804 2806 2809

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 041 046 047 165 228 256 315 435 442 443 477 609 63& 658 688

023 198 223 223 251 272 272 280 280 280

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C216 C316 D011 D012 D013 D019 D970 D999 F011 F012 F013 F014 F015

F016 F018 F423 F553 F610 F653 F740 G013 G015 G018 G019 G100 H1 H121

H122 H181 H2 H201 H202 H211 H541 H542 H581 J011 J012 J013 J014 J111

J112 J113 J341 J371 J372 K353 K399 K441 K442 K499 M113 M121 M123

M135 M147 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223

M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M271 M272 M273 M280 M281

M282 M283 M312 M313 M314 M315 M321 M322 M323 M331 M332  
M333 M340

M342 M349 M373 M381 M383 M391 M392 M412 M511 M512 M521  
M530 M531

M532 M540 M781 M782 M903 M904 Q130 Q311 Q345 R043  
9225-C5401-M

9225-C5401-U 40030 50929

Chemical Fragment Codes (M4):

\*02\* C216 C316 D011 D012 D013 D019 D970 D999 F011 F012 F013  
F014 F015

F016 F018 F423 F553 F610 F653 F740 G013 G015 G018 G019  
G100 H1 H121

H122 H181 H2 H201 H202 H211 H541 H542 H581 J011 J012 J013  
J014 J111

J112 J113 J341 J371 J372 K353 K399 K441 K442 K499 M113  
M121 M123

M135 M147 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M223

M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M271 M272 M273  
M280 M281

M282 M283 M312 M313 M314 M315 M321 M322 M323 M331 M332  
M333 M340

M342 M349 M373 M381 M383 M391 M392 M412 M511 M512 M521  
M530 M531

M532 M540 M781 M782 M903 M904 Q130 Q311 Q345 R043 W003  
W030 W124

9225-C5401-M 9225-C5401-U 40030 50929

Ring Index Numbers: 40030; 50929

Derwent Registry Numbers: 0508-U; 5391-U

Generic Compound Numbers: 9225-C5401-M; 9225-C5401-U

?off

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-133053

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)5月7日

G 03 C 7/38

7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 平2-254636

⑰ 出 願 平2(1990)9月25日

⑱ 発 明 者 北 弘 志 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 山 崎 力 正 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 水 倉 登 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ㉑ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 岩間 芳雄

明 細 書

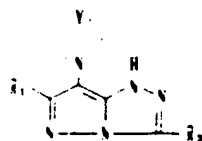
1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

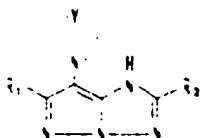
2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層中に一般式〔1〕または一般式〔II〕で表されるマゼンタカプラーの少なくとも1つが含まれていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



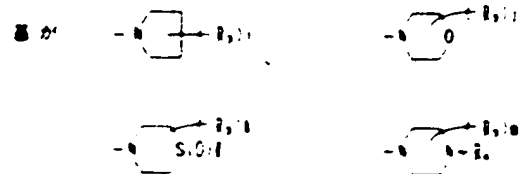
一般式〔II〕



〔式中、R<sup>1</sup>、及びR<sup>2</sup>は置換基を表し、Yは官能基とともに5～7員の芳香族系複素環を形成するのに必要な非金属原子を表す。〕

(2) 一般式〔I〕及び一般式〔II〕において

Yで表される5～7員の芳香族系複素環



〔式中、R<sup>1</sup>は置換基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、カプラー残基を表し、i、j、k及びmは0から8の整数を表し、lは0から2の整数を表す。〕

であることを特徴とする特許請求の範囲(1)項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は高見色性でなおかつ耐光性の改良されたマゼンタ色色素を形成するマゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。更に詳しくはカップリング位が環状の2級アミンで置換されたビラゾロトリアゾール系マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

## 〔発明の背景〕

通常、ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、露光されたハロゲン化銀粒子を芳香族第1級アミン系見色現像主薬により還元し、その副生成する前記見色現像主薬の酸化体とイエロー、マゼンタ及びシヤンの各色色素を形成するカプラーとをカップリングさせることにより各色色素像を得ることができる。

前記マゼンタ色素を形成する為に、従来より實用に供されているカプラーはビラゾロン系カプラーであるが、これは好ましくない副収収を有する

は単に併用する添加剤によって画像の耐光性が改善されているにすぎないし、また、前著明細書記載化合物例19のカプラーはわずかに耐光性が改良されているが十分とは言えない。

ビラゾロトリアゾール系マゼンタカプラーの中で實際に實用化されているものはいずれもカップリング位が塩素原子で置換されたものである。この塩素原子で置換された2当量ビラゾロトリアゾール系カプラーは確かに見色性は改良されるが、見色現像処理後残存するカプラーがマゼンタ色色素像の耐光性を大きく劣化させ、特に残存カプラー比率の大きい低濃度部分において、その影響が顕著になることがわかった。

ハロゲン原子以外の離脱基を持つ2当量ビラゾロトリアゾール系マゼンタカプラーとしては特開昭59-99437号、同60-140241号に記載されているカップリング位が置換で置換された2当量ビラゾロトリアゾールマゼンタカプラー、特開昭61-53844号、同61-65243号、同61-158048号、同61-156049号、同61-160745号、同61-162045号、同61-

と共に保存性に乏しいという欠点を有している。

上記欠点を改良するためにこれまで同様の1H-ビラゾロ〔3, 2-c〕-s-トリアゾール系マゼンタカプラーが提案されている。これらは、例えば米国特許3,725,067号、英国特許1,252,418号、同1,314,515号に記載されている。これらの特許に記載の化合物はいずれも、副収収という点ではビラゾロン系マゼンタカプラーに優るが、見色性、画像の耐光性という点での改良はほとんど示されていない。リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 12443 記載の化合物も見色性という点で全く實用に供しえない。特開昭58-42045号に記載の1H-ビラゾロ〔3, 2-c〕-s-トリアゾール系マゼンタカプラーはナルマリン耐性の改良及び見色性という点では著しく改良されているが、やはり耐光性の改良はほとんどなされていない。

また特開昭59-99437号、同59-125732号に記載のカプラーも、色素画像の耐光性という点では明瞭な改良のあとが見られない。即ち、後記

-177456号に記載されているカップリング位が置換で置換された2当量ビラゾロトリアゾールマゼンタカプラー、特開昭61-159646号、同61-159647号、同61-165757号、同61-169846号、同62-56963号に記載されているカップリング位が置換で置換された2当量ビラゾロトリアゾールマゼンタカプラーなどが知られているが、これらはいずれも見色性が十分ではなく、色素画像の耐光性についても決して満足のいくレベルのものではない。

そこで、本発明者らは前記の点の改良を目指して鋭意研究を進めてきた結果、マゼンタ色色素像の耐光性が非常に優れ、しかも高い見色性を示すビラゾロトリアゾール系マゼンタカプラーを見出すに致った。

## 〔発明の目的〕

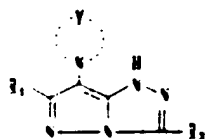
したがって、本発明の目的は、マゼンタ色色素像の耐光性がよく、しかも見色性の高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

## 〔発明の構成〕

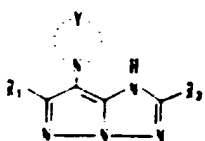
上記本発明の目的は、支持体上に少なくとも一

層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層中に一般式〔Ⅰ〕または一般式〔Ⅱ〕で表されるマゼンタカプラーの少なくとも1つが含まれていることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成される。

一般式〔Ⅰ〕



一般式〔Ⅱ〕



〔式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は置換基を表し、Yは金属とともに5～7員の非芳香族系複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。〕

次に本発明を詳細に説明する。

挙げられる。

上記アルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分としては前記のアルキル基、アリール基が挙げられる。

アルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

シクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

まず、一般式〔Ⅰ〕及び一般式〔Ⅱ〕で表されるマゼンタカプラー（以下、本発明のカプラーという。）について説明する。

一般式〔Ⅰ〕及び一般式〔Ⅱ〕において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>で表される置換基としては、特に制限はなく、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルケニル、複素環等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、スルホニル、スルフィニル、スルホニルオキシ、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アノールオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシル、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基が

スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等。

スルファニル基としてはアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基等。

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等。

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等。

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等。

スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等。

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等。

スルホニルオキシ基としてはアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等。

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等。

フレイド基としてはアルキルフレイド基、アリールフレイド基等。

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等。

換置基としては5～7員のもの好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等。

換置基オキシ基としては5～7員の換置基を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等。

換置基チオ基としては5～7員の換置基チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等。

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等。

表す。

上記R<sub>1</sub>で表される置換基は前述のR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>と同義であるが、好ましい置換基としては、アルキル、アリール、ハロゲン原子、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル等の各基が挙げられる。

R<sub>2</sub>で表されるアルキル基としては、炭素数1～12のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等を挙げられる。

エステル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ジバロイル基、ベンゾイル基、クロロアセチル基が挙げられる。

スルホニル基としては、例えばメタンスルホニル基、マタンスルホニル基、1-ブチルスルホニル基、ベンゼンスルホニル基が挙げられる。

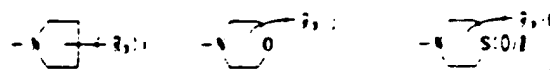
以下余白

イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘキサデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、ピルタルイミド基等。

等が挙げられる。

上記の基は、更に長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐熱散性基等の置換基を有していてもよい。

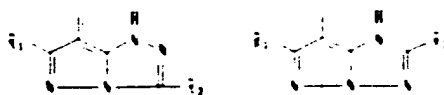
一般式〔1〕及び一般式〔II〕において、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ で表される5～7員の非芳香族系換置基としては、



で表される基が好ましい。

〔式中、R<sub>1</sub>は置換基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、カプラー残基を表し、i, j, k及びmは0から8の整数を表し、lは0から2の整数を表す。〕

カプラー残基としては、具体的には

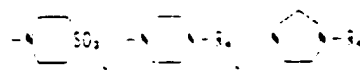
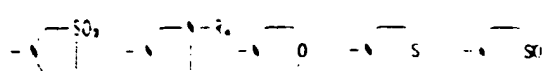
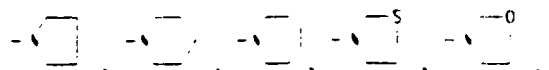


(R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は一般式〔1〕及び一般式〔II〕におけるR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>と同義である。)が挙げられる。

一般式〔1〕及び一般式〔II〕において、

$\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ で表される5～7員の非芳香族系換置基

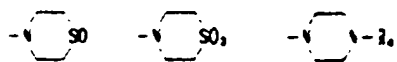
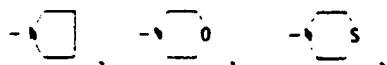
としては、具体的には、次のものを挙げられる。





上記 R<sub>1</sub> は前記 R<sub>2</sub> と同様であり、これら換置基は更に置換基を有していてもよい。

この中でも好ましいものとしては、以下のものが挙げられる。

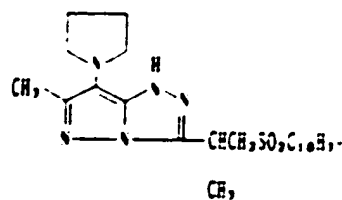


これら換置基は置換基を有していてもよい。

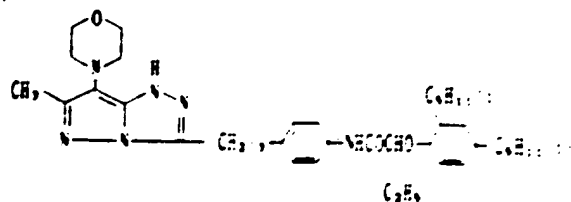
以下に本発明のカプラーの具体例を示すが、本発明のカプラーはこれらの限定されるものではない。

以下余白

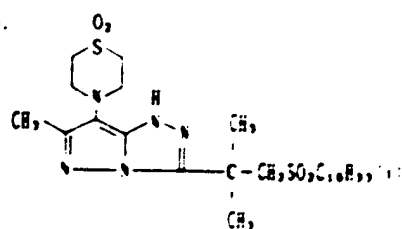
1.



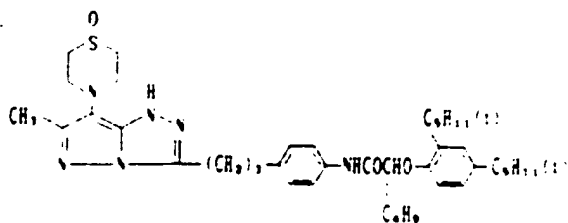
2.



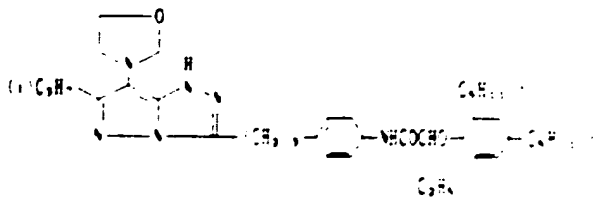
3.



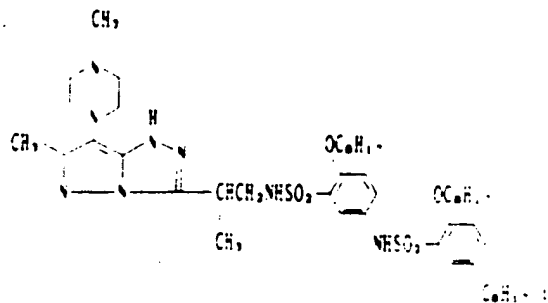
4.



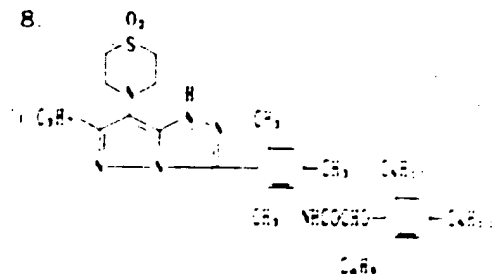
7.



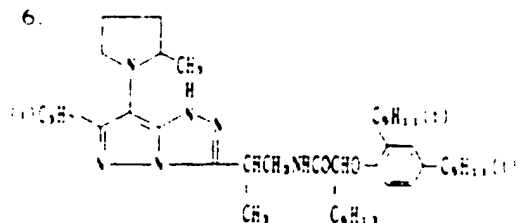
5.



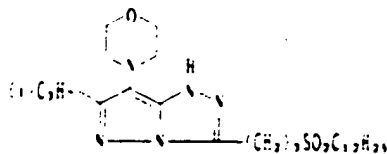
8.



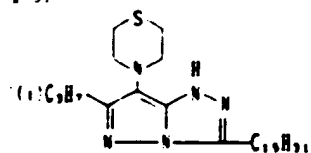
6.



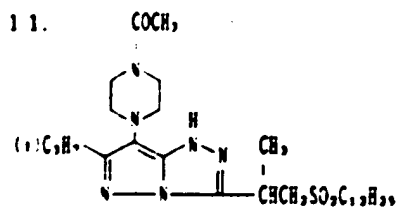
9.



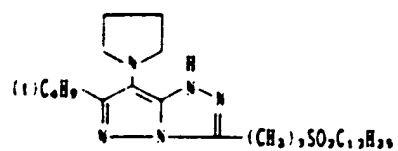
10.



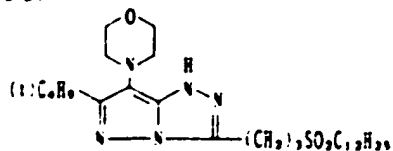
11.



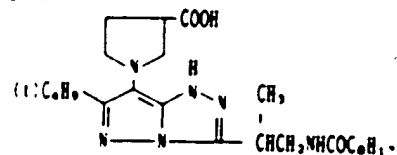
12.



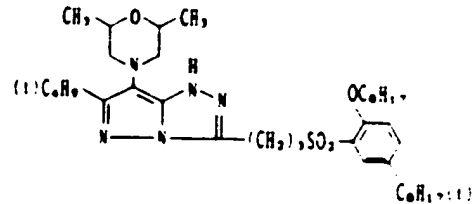
13.



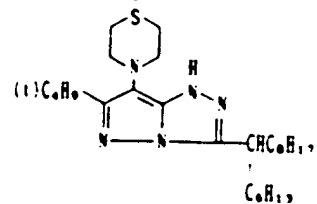
17.



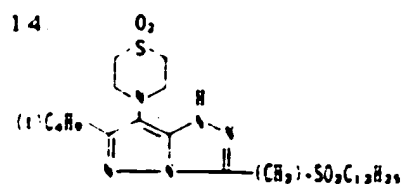
18.



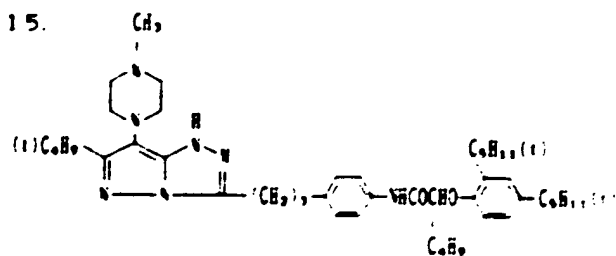
19.



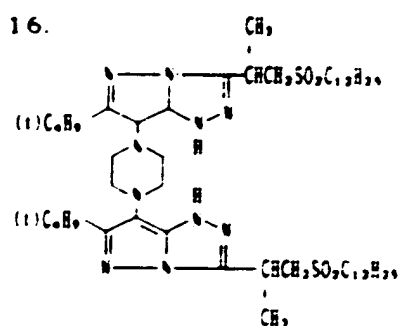
14.



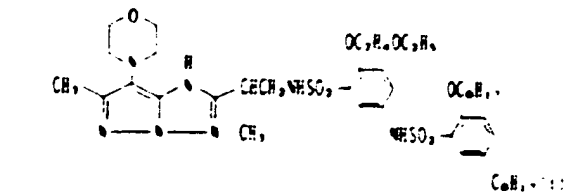
15.



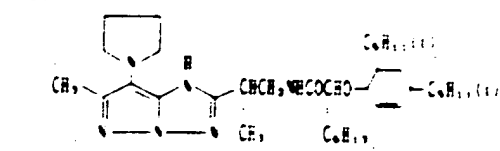
16.



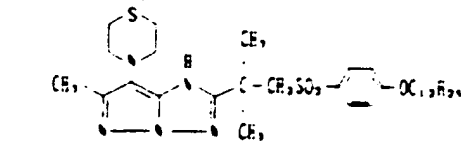
20.



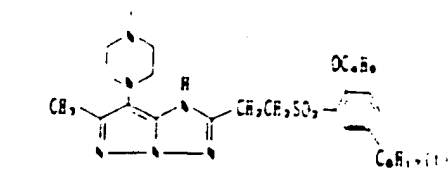
21.

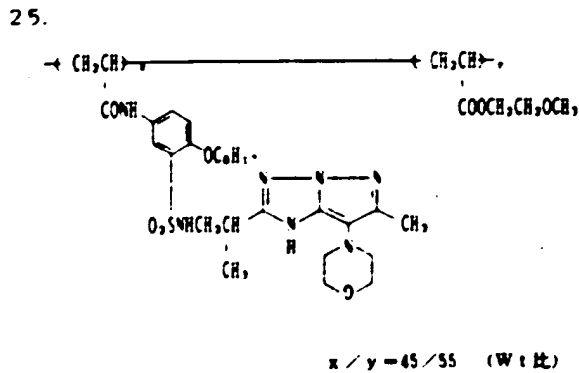
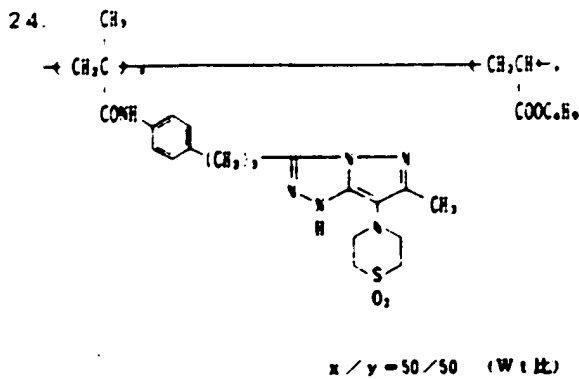


22.



23.

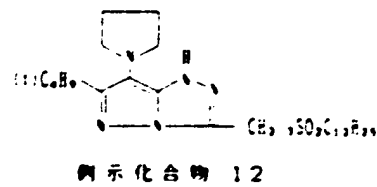
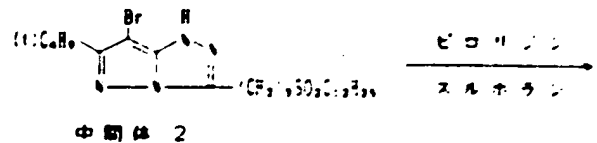
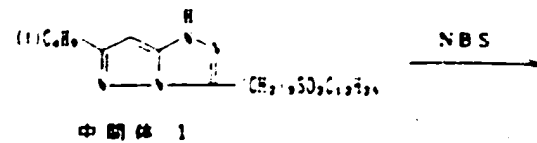




## 合成例 1

## 例示化合物 1, 2 の合成

## &lt; 合成経路 &gt;



## &lt; 中間体 2 の合成 &gt;

中間体 1 30.0 g に酢酸エチル 300ml を加え、室温で攪拌したところに N-ブロモスクシンイミド (NBS) 12.2 g を約 30 分かけて徐々に添加した。さらに 30 分攪拌後、N-ブロモスクシンイミド 0.4 g を加え、1 時間攪拌し、反応を完結させた。反応液を 300ml の水で 2 回洗浄し、さらに無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶媒の酢酸エチルを減圧留去し、得られた淡黄色油状物を 3 倍量のメタノールで再結晶し、淡黄色結晶の中間体 2 31.2 g を得た。

( $^1\text{H NMR}$ , FD マススペクトル, IR スペクトルにより中間体 2 であることを確認した。)

## &lt; 例示化合物 1, 2 の合成 &gt;

中間体 2 6.0 g を 50ml のスルホランに溶解し、さらにピロリジン 20ml を添加して窒素気流下 90℃ ~ 100℃ で 2 時間加熱攪拌した。反応液に酢酸エチル 100ml を加え、50ml の水で 3 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。

溶媒の酢酸エチルを減圧留去し、得られた褐色

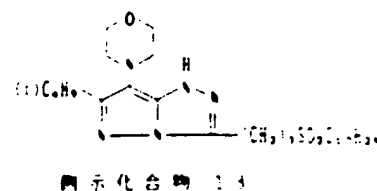
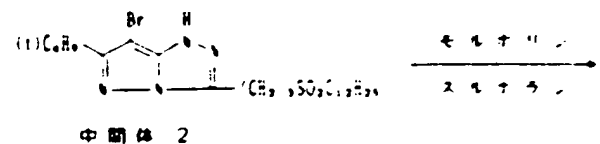
固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、さらに酢酸エチル/ヘキサン = 2 : 1 の混合溶媒で再結晶することにより白色結晶の例示化合物 1, 2 1.2 g を得た。

( $^1\text{H NMR}$ , FD マススペクトル, IR スペクトルにより例示化合物 1, 2 であることを確認した。)

## 合成例 2

## 例示化合物 1, 3 の合成

## &lt; 合成経路 &gt;



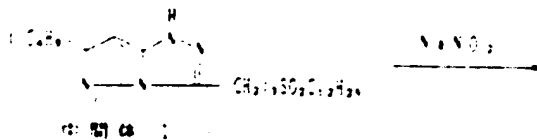
前記中間体2 5.0 gをトルエン30mlに溶解し、さらにトルエン20mlを添加し、窒素気流下、120℃で5時間加熱攪拌した。反応液に酢酸エチル150mlを加え、水200mlで洗浄後、200mlの食塩水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、酢酸エチルを減圧留去し、得られた褐色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。さらに酢酸エチル/ヘキサン=3/1の展成溶媒で再結晶することにより白色結晶の例示化合物13 2.7 gを得た。

<sup>1</sup>H NMR、FDマスペクトル、IRスペクトルにより例示化合物13であることを確認した。

#### 合成例3

例示化合物14の合成

・合成経路・



全硝酸ナトリウム1.6 gを溶かした水溶液(水10 ml)を添加し、1時間攪拌した。飽和食塩水50mlを加え、炭酸水素ナトリウムで中和後、析出した固体を濾取し、さらにこの固体をアセトニトリルで再結晶することにより、白色結晶の中間体3 3.1 gを得た。

<sup>1</sup>H NMR、FDマスペクトル、IRスペクトルにより中間体3であることを確認した。

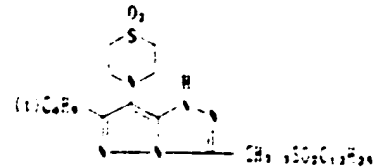
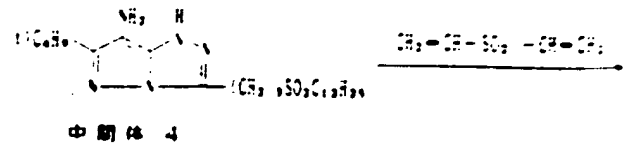
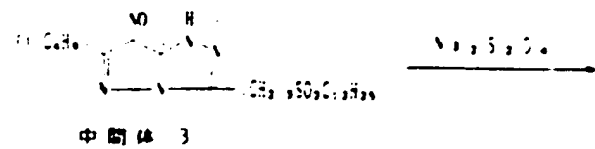
・中間体4の合成・

中間体3 5.0 gに水120 ml、ナイトロサルファートナトリウム25.5 gを加えて窒素下攪拌した。ここにピリジン16mlを約30分かけて添加し、さらに室温で3時間攪拌した。飽和食塩水350mlを加え、析出している固体を濾取し、さらにこの固体をアセトニトリルで再結晶することにより赤褐色結晶の中間体4 4.9 gを得た。

<sup>1</sup>H NMR、FDマスペクトル、IRスペクトルにより中間体4であることを確認した。

・例示化合物14の合成・

中間体4 5.0 gをn-ブタノール20mlに加熱



・中間体3の合成・

前記中間体1 10.0 g、酢酸120 ml、過塩素酸2 mlを混合し、水浴下攪拌して10℃とする。ここに

溶解液n-ビニルスルホン1.35 gを加え、3時間加熱攪拌した。n-ブタノールを減圧留去後メタノールで再結晶することにより白色結晶の例示化合物14 1.7 gを得た。

<sup>1</sup>H NMR、FDマスペクトル、IRスペクトルにより例示化合物14であることを確認した。

上記のように、本発明のカプラーは、n-ブタノールが環状の2級アミンで置換されたジアルキルアミンプロトリアギールマゼンタブルーである。

このカプラーを用いた時に耐光性大きく向上する理由は、従来のn-ブタノールが塩基陽子で置換されたジアルキルアギールマゼンタブルーが、発色現象過程により生成するアゾメチン色素に対して耐光性を劣化させる働きをするのに対し、本発明のカプラーは、それ自身が生成しているアゾメチン色素の抗酸化剤として働くためであり、残存カプラー比率の高い低濃度膜においても高い耐光性を實現することができる。

本発明のカプラーには、通常のカプラーに用い

られる技術が同様に適用される。

本発明のカプラーを写真構成要素中のハロゲン化銀乳剤層中に含有せしめるたるには、従来公知の方法、例えばジブチルフタレート、トリクレジルネスフェート、ジノニルフェノール等の如き高沸点溶媒及び酢酸ブチル、プロピオン酸エチル等の如き低沸点溶媒の単独又は混合液に、本発明のカプラーを溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、または上記乳化分散液をセツトした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加する方法を用いることができる。

本発明のカプラーの添加量は通常ハロゲン化銀1セル当たり $1.0 \times 10^{-3}$ セル $\sim 1.0$ セル、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-3}$ セルの範囲である。

本発明のカプラーは単独で使用しても2種以上を併用してもかまわない。

更に本発明のカプラー以外のマゼンタカプラー

本発明の感光材料には、更に、フィルム層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしれない漂白される染料が含有せられてもよい。

本発明の感光材料には、ホルマリンスカベンジャー、蛍光増白剤、マツト剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

本発明のカプラーを用いた感光材料を用いて色画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

#### 【実施例】

次に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるも

を併用してもかまわない。

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することかでき、また、増感色素を用いて所望の感長域に光学的に増感できる。

ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。銀乳剤のバインダとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

乳剤層、その他の親水性コロイド層は、塗布することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

本発明の感光材料の乳剤層には、本発明のカプラーの他に、他のカプラーを用いることができる。

更に色補正の効果を有しているカラーカプラー、融合カプラー及び現象主基の酸化体とのカップリングによって現象促進剤、漂白促進剤、現象剤、ハロゲン化銀成剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び感感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

のではない。

#### 実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、下記の名層を支持体側から順に塗設した。

##### 第1層 乳剤層

マゼンタカプラーM-1を $1.0 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^2$ 、塩化銀乳剤(塩化銀がセル含有)を露光増感で $3.5 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^2$ 、トリクレチルネスフェートを $1.5 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^2$ 及びゼラチンを $12.5 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^2$ の塗布付量となるよう塗設した。

##### 第2層 中間層(紫外線吸収剤含有層)

紫外線吸収剤として2,2'-ジ-ヒドロキシ-3-フェニル-5-ピリゾール-5-ニル-4,4'-ジニル-6,6'-ジトリアゾールを $4.0 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^2$ 、ジ-フェニル-4,4'-ジトリアゾールを $5.0 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^2$ 及びゼラチンを $12.0 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^2$ の塗布付量となるよう塗設した。

##### 第3層 保護層

ゼラチンを $8.0 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^2$ の塗布付量となるよう塗設した。

以上3層にして得られた試料を試験とした。

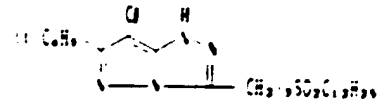
上記試料1のマゼンタカプラーM-1を、これと等モルの比較カプラー1に置き換えた以外は試料1と同様にして試料2を作成した。

さらに上記試料1のマゼンタカプラーM-1を、これと等モルの比較カプラー2に置き換えた以外は試料1と同様にして試料3を作成した。

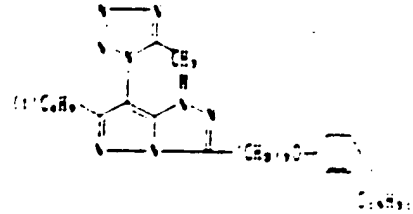
また、上記試料1のマゼンタカプラーM-1を、これと等モルの本発明のカプラー12、13、14及び15に置き換えた以外は試料1と同様にして試料4、5、6及び7を作成した。

以下示す

M-1

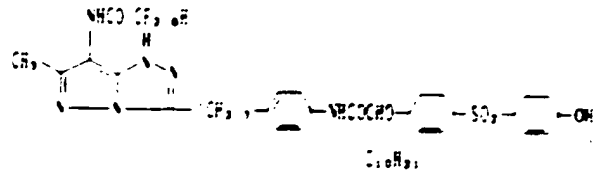


比較カプラー 1



(特開昭59-99437号記載の化合物)

比較カプラー 2



(特開昭60-14024号記載の化合物)

上記で得た試料を常法にしたがって光写像を通して露光後、次の工程で処理を行った。

〔処理工程〕	処理温度	処理時間
発色現像	33℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50～80℃	2分

各処理液組成は以下の通りである。

〔発色現像液〕

ベンゾアルコロール	12ml
ジエチレングリコール	10ml
炭酸ナトリウム	25g
臭化ナトリウム	0.6g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0g
ヒドロキシエチル硫酸塩	2.5g
N-エチル-N'-5-メチルスルオン	
アミドエチル-3-メチル-4-アミ	
ノアニリン硫酸塩	4.5g

水を加えて1ℓとし、水酸化ナトリウムにてpH10.2に調整。

〔漂白定着液〕

チオ硫酸ナトリウム	120g
メタ亜硫酸ナトリウム	15g
無水亜硫酸ナトリウム	3g
エチレンジアミンナトリウム	
酢酸第2鉄アンモニウム塩	65g

水を加えて1ℓとし、pH5.5～5.8に調整。

上記で処理された試料1～7を分光計（日立株式会社製KD-7R型）を用いて感度を測定し、発色感度 $S_{0.3}$ 、感度0.3を与える露光量の逆数で表した感度の相対値（試料1を100とする）、階調性、最高感度 $D_{max}$ を算出した。

さらに、上記各処理液試料を7万ルクスのメセノフエートメータで100時間照射し、色変曲線の耐光性を調べた。ただし、色変曲線の耐光性の各項目の評価は以下の通りである。

〔保存率D=0.5〕

初感度1.5に対する耐光試験後の色変残留%

〔保存率D=1.0〕

初感度1.0に対する耐光試験後の色変残留%

表 1

試料 No	カプラー	発色性			耐光性	
		$S_D = 0.5$	7	D <sub>501</sub>	90/10-0.5	90/10-1.0
1 (比較)	M-1	100	1.50	2.31	26%	30%
2 (本発明)	比較カプラー-1	25	1.11	0.52	42	51
3 (本発明)	比較カプラー-2	48	1.05	1.15 <sup>82</sup>	30 <sup>82</sup>	72 <sup>82</sup>
4 (本発明)	1.2	135	1.45	2.39	80	88
5 (本発明)	1.3	94	1.55	2.25	89	91
6 (本発明)	1.4	90	1.28	2.10	90	90
7 (本発明)	1.5	105	1.51	2.33	85	89

81 発色性が全く測定不能

82 発色性は0.1はマゼンタ色ではなく青～青紫色色になった。

表1から明らかなように本発明のカプラーを用いた試料4、5、6及び7はカプリング位に塩素原子を置換したカプラーM-1を用いた比較の試料1とはは同等の発色性を示し、なおかつ耐光性は試料1に比べ格段に改良され、特に低発色部ではその効果により顕著となっている。

これに比べ比較カプラー1を用いた試料2は発色性が悪く、耐光性を十分評価することすらできず、また比較カプラー2を用いた試料3では発色現象を起したところ、試料はマゼンタ色の色面ではなく青～青紫色の色面となってしまった。

## 実施例2

実施例1の試料1～7で用いた臭化銀85モル%含有の塩化銀乳剤を塩化銀99.5モル%含有の塩化銀乳剤に置き換えた以外は試料1～7と同様にして試料201～207を作成した。

上記で得た試料を常法に従って光沢膜を通して露光後、次の工程で処理を行った。

【処理工程】	温度	時間
発色現象	35.0±0.3℃	45秒
漂白定着	35.0±0.5℃	45秒
安定化	30～34℃	90秒
乾燥	室温(25℃)で自然乾燥	

## 発色現象液

純水	100ml
トリエタノールアミン	10g
N、N-ジエチルヒドロキシアミン	5g
臭化ナトリウム	0.02g
塩化カリウム	2g
亜硫酸カリウム	0.3g
1-ヒドロキシエチリデン	
1,1-ジホスホン酸	1.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g
カチコール-3,5-	
ジスルホン酸二ナトリウム塩	1.0g
N-エチル-N-β-メタンスルホン	
アミドエチル-3-メチル-4-	
アミノアニリン硫酸塩	4.5g

## 露光増白剤(4-4'-ジアニリノ)

スチルベンジスルホン酸誘導体	1.0g
炭酸カリウム	27g
水を加えて全量を1ℓとし、pH10.10に調整する。	

## 漂白定着液

エチレンジアミン四酢酸	
第二鉄アンモニウム2水塩	60g
エチレンジアミン四酢酸	3g
チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)	100ml
亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)	27.5ml
水を加えて1ℓとし、炭酸カリウム又は水酢酸でpH6.2に調整する。	

## 安定化液

5-クロロ-2-メチル-4-	
イソチアゾリン-3-オン	1.0g
エチレングリコール	1.0g
1-ヒドロキシエチリデン	
1,1-ジホスホン酸	2.0g
エチレンジアミン四酢酸	1.0g

水酸化アンモニウム (20% 水溶液) 3.0g  
 亜硫酸アンモニウム 3.0g  
 重光増白剤 (4,4'-ジアニソステル  
 ベンジホスホン酸誘導体) 1.5g  
 水を加えて1リットルとし、硫酸又は水酸化カリウム  
 で pH7.0 に調整する。

上記で処理された試料 201~207 について実施  
 例1と同様な評価を行った。その結果を表2に示  
 す。

以下余白

表 2

試料 No.	カプラー	発色性 S <sub>0</sub> -0.30	発色性 D <sub>0</sub>	耐光性 90(100)0.5 95(100)1.0
201 (比較)	M-1	100	2.45	78%
202 ( - )	IL02カプラー-1	28	0.66	61
203 ( - )	IL02カプラー-2	56	0.66	74
204 (本発明)	1-2	81	2.06	87
205 ( - )	1-3	98	2.34	91
206 ( - )	1-4	96	2.31	90
207 ( - )	1-5	95	2.28	89

91 発色性が強く耐光性低

92 発色性はマゼンタ色ではなく青紫色色になった

93 201 205 100% 発色性

実施例1と同様に本発明のカプラーを用いた試  
 料204~207は比較の試料201とはほぼ同等の発色  
 性を示し、なおかつ耐光性は試料201に比べ格段  
 に改良されていることがわかった。試料202は実  
 施例の試料2と同様に十分に発色せず、試料203  
 は青〜青紫色の色合いとなってしまった。

#### 実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上  
 に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色  
 用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料301  
 を得た。

#### 第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエローカプラーとしてα-ピバロイル-α-  
 (2,4,6-ジオキソ-1-ベンジルイミダゾリ  
 プ-3-イル)-2-クロロ-5-[フェル(2,  
 4-ジ-1-アミルフェノキシ)フタルアミド]  
 アセトアニリドを8.8mg/100cd、青 性塩化銀  
 乳剤 (塩化銀99.5モル%含有) を順に換算して  
 3.2mg/100cd、ジブチルフタレート3.5mg/  
 100cd及びゼラチンを13.5mg/100cdの塗布量と

なるように塗設した。

#### 第2層：中間層

2,5-ジ-1-オクタヒドロキノリンを  
 0.5mg/100cd、ジブチルフタレート0.5mg/  
 100cd及びゼラチンを9.0mg/100cdとなるよ  
 うに塗設した。

#### 第3層：緑感性ハロゲン化銀乳剤層

マゼンタカプラーM-2を3.7mg/100cd、緑  
 感性塩化銀乳剤 (塩化銀99.5モル%含有) を順  
 に換算して2.5mg/100cd、ジブチルフタレート  
 を3.0mg/100cd、色変換剤安定化剤Aを2.5mg/  
 100cd及びゼラチンを12.0mg/100cdとなるよ  
 うに塗設した。

#### 第4層：中間層

紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-3,  
 5-ジ-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾ  
 ルを0.6mg/100cd、ジブチルフタレート6.0  
 mg/100cd、2,5-ジ-1-オクタヒドロキノ  
 リンを0.5mg/100cd及びゼラチンを12.0mg/  
 100cdとなるように塗設した。



## 第5層：赤感性マゼンタ化銀乳剤層

シアマカプラーとして2-[ $\alpha$ -(2,4-ジベンチルフェノキシ)ブタンアミド]-4,6-ジクロロ- $\alpha$ -エチルフェノールを4.2mg/100cd、赤感性塩基化銀乳剤（塩化銀99.5セル含有）を銀に換算して3.0mg/100cd、トリクレジルホスフェートを3.5mg/100cd及びゼラチンを11.5mg/100cdとなるように塗設した。

## 第6層：保護層

ゼラチンを8.0mg/100cdとなるように塗設した。

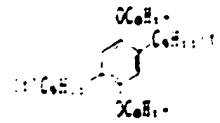
試料301の第3層で用いたマゼンタカプラーをこれと等セルの表3に示す本発明のカプラーに置き換えた以外は試料301と同様にして試料302～308を作成した。

上記で得た試料を常法に従って光學膜を通して緑色光で露光後、実施例2と同様の処理を行った。

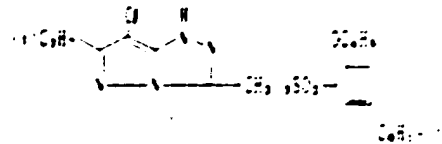
処理された各試料を実施例1と同様の評価を行った。（ただし耐光性評価は7万ルクスキセノシフェードノータ400時間照射後に行った。その

結果を表3に示す。

## 色相安定化剤A



## M-2



以下空白

表 3

試料 No.	カプラー	色 性			耐 光 性	
		$S_n=0.342$	$\gamma$	Dmax	$\Delta E(100\text{h})=0.5$	$\Delta E(100\text{h})=1.0$
301 (比較)	M-2	100	1.93	2.82	52	70
302 (本発明)	1	92	1.84	2.84	72	74
303 (本発明)	2	105	1.92	2.78	80	85
304 (本発明)	3	108	1.95	2.80	81	84
305 (本発明)	5	98	1.84	2.86	80	84
306 (本発明)	6	94	1.79	2.80	78	82
307 (本発明)	7	108	1.94	2.80	81	85
308 (本発明)	11	100	1.79	2.83	78	83

注 3491 301を100とすると3491/3492

表3から明らかなように、本発明のカプラーを用いた試料302～308は比較の試料301とはほぼ同等の発色性を示し、なおかつ非常に良好な耐光性を示している。

## 【発明の効果】

本発明のマゼンタカプラーを含むマゼンタ化銀写真感光材料によれば、高い発色性と高い耐光性の両方を実現することができる。

出願人 コニカ株式会社  
代理人 岩 岡 芳 雄